

# BEST AVAILABLE COPY

L1 ANSWER 1 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 1977-77686Y [44] WPIDS

TI Stabilisation of linear polyesters - especially polyalkylene terephthalates, by addition of phosphite esters.

DC A23 A60 E11

PA (FARB) BAYER AG

CYC 1

PI **DE 2615341** A 19771027 (197744)\* <--

PRAI DE 1972-255639 19760628; DE 1976-2615341 19760408

AB DE 2615341 A UPAB: 19930901

Linear polyesters are stabilised by incorporation of phosphite esters of formula (I). In the formula,  $n_1$  and  $n_3$  are  $\geq 1$ ;  $n_2$  is  $\geq 0$ . R is alkyl, aralkyl, cycloalkyl, aryl or hetaryl, at least one R containing at least one residue of an alcohol with an oxetane gp. Ar is a residue of a phenol with  $\geq 2$  phenolic OH gps., where  $n_2$  is not 0, the Ar gps. may be the same or different.

(I) are used in linear polyesters of high mol.weight, especially polyalkylene terephthalates and in partic. polybutylene terephthalate, in amts. of 0.01-0.5 especially 0.05-0.2%. Resistance to degradation by heat and UV light are improved, as shown by better retention of impact strength and extensibility. An example of (I) is isopropylidene diphenyl bis-bis-(3-ethyl-oxetan-3-yl methyl)phosphite.

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 L 67/02**

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 K 5/52

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 26 15 341 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 15 341**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 15 341.3

⑬

Anmeldetag:

8. 4. 76

⑭

Offenlegungstag:

27. 10. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉔

Bezeichnung:

Phosphorigsäureester enthaltende Polyalkylenterephthalate

㉕

Zusatz zu:

P 22 55 639.4

㉖

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉗

Erfinder:

Binsack, Rudolf, Dr., 4150 Krefeld; Rempel, Dieter, Dr.,  
5090 Leverkusen; Eimers, Erich, Dr., 4150 Krefeld

**DT 26 15 341 A 1**

Patentansprüche:

2615341

1. Verfahren zur Stabilisierung gemäß Hauptpatent .....  
(Patentanmeldung P 22 55 639.4), dadurch gekennzeichnet,  
daß anstelle hochmolekularer Polycarbonate hochmolekulare lineare  
Polyester stabilisiert werden.
2. Hochmolekulare lineare Polyester, denen 0,01 - 0,5 Gew. %  
Ester A zugesetzt werden.

Le A 16 918

- 8 -

709843/0173

ORIGINAL INSPECTED

# Bayer Aktiengesellschaft

2

2615341

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

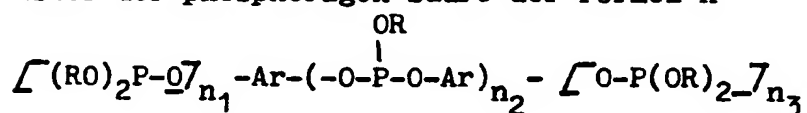
Pv/VS

- 7. April 1976

Phosphorigsäureester enthaltende Polyalkylenterephthalate  
(Zusatz zu Patent ..... (Anmeldung P 22 55 639.4))

Die DT-OS 2 255 639 betrifft

Ester der phosphorigen Säure der Formel A



worin

$n_1$  1 oder eine beliebige ganze Zahl  $> 1$ ,

$n_2$  0 oder eine beliebige ganze Zahl  $> 0$ ,

$n_3$  1 oder eine beliebige ganze Zahl  $> 1$ ,

R Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, wobei  
mindestens einer der Reste R den Rest eines mindestens  
eine Oxetangruppe enthaltenden  
Alkohols darstellt, und

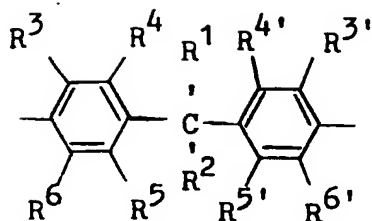
Ar den Rest eines Phenols mit zwei oder mehr phenolischen  
Hydroxylgruppen bedeuten, wobei für  $n_2 \neq 0$  Ar unter  
sich gleich oder verschieden sein können, insbesondere

Ester der Formel A,

worin

R dem Rest eines oxetangruppenhaltigen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Monoalkohols  
und

Ar einem Rest der Formel B



2615341

entspricht,

worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind, und H,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, ein- oder mehrkerniges  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder ein oder mehrkerniges  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten, und worin  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$  und  $R^{6'}$ , gleich oder verschieden sind und H,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, ein oder mehrkerniges  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl, ein- oder mehrkerniges  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aryloxy oder Halogen bedeuten.

Weiterer Gegenstand der DT-OS 2 255 639 ist ein Verfahren zur Stabilisierung von hochmolekularen Polycarbonaten auf Basis aromatischer Bishydroxyverbindungen mittels der Ester A, die zu diesem Zweck vorzugsweise in Mengen von 0.02 - 0.3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eingesetzt werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Ester A überraschenderweise auch zur Stabilisierung von linearen Polyestern eignen. So konnten bei der Stabilisierung von Polyalkylen-terephthalaten wie Polyäthylenterephthalat, Polypropylen-terephthalat, insbesondere Polybutylenterephthalat, aber auch von Polyalkylenterephthalat-Copolyestern, bei denen ein Teil der Terephthalsäurereste durch Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren oder aliphatischer cycloaliphatische Dicarbonsäuren und/oder ein Teil der Diolreste durch andere aliphatische (evtl. verzweigte), cycloaliphatische oder aromatische Diolreste ersetzt sind,

durch Zusatz der Ester A in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew. %, vorzugsweise in Mengen von 0,02 bis 0,3 Gew. %, in speziellen Fällen in Mengen von 0,05 bis 0,2 Gew. %, bezogen auf den linearen Polyester, sehr gute Ergebnisse erzielt werden.

Die Stabilisatoren werden mit Vorteil solchen linearen Polyestern oder Copolyestern zugesetzt, die thermischen und/oder oxydativen Belastungen oder starker UV-Bestrahlung ausgesetzt sind, unter denen sie Abbau erleiden und unter denen sie wesentliche Eigenschaften, die für ihre praktische Anwendung von großer Bedeutung sind, verlieren, z. B. Zähigkeit und Dehnungsfähigkeit.

Für die Stabilisierung mit den Estern A sehr gut geeignete lineare Polyester sind z. B. Polypropylenterephthalat, vorzugsweise Polybutylenterephthalat mit einem genügend hohen Molekulargewicht, gekennzeichnet durch eine Intrinsic-Viskosität von 0,5 bis 2,0 dl/g, bevorzugt von 0,6 bis 1,5 dl/g und besonders bevorzugt von 0,7 bis 1,3 dl/g, gemessen in einem Gemisch aus 50 % Phenol und 50 % Tetrachloräthan bei 25° C.

Die Herstellung der Polyalkylenterephthalate ist seit langem bekannt (vgl. Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, 695 f., Carl-Hanser-Verlag, München 1973 und die dort angegebenen Literaturstellen).

Die Herstellung der stabilisierten Polyester kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, von denen beispielhaft folgende genannt werden:

a) Zusatz der Ester A in reiner oder gelöster Form zum geschmolzenen Polyester, z. B. beim Aufschmelzen auf einer Schnecke,

b) Auftragen der Ester A in reiner oder gelöster Form auf das Polyesterharz, das anschließend aufgeschmolzen und zum fertigen Formkörper verformt werden kann,

c) Zusatz der Ester A in reiner oder gelöster Form während der Oligokondensation bzw. während der Polykondensation bei der Herstellung des Polyesters.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Polyester können, falls dies gewünscht wird, selbstverständlich neben den Estern A als Stabilisator, auch andere, übliche Zusatzstoffe enthalten. So können die stabilisierten Polyester enthalten:

übliche Verstärkungszusätze (vergl. z. B. DT-AS 20 42 447),  
übliche flammwidrige Zusätze (vergl. z. B. DT-AS 20 42 450),  
übliche Formtrennmittel (vergl. z. B. DT-OS 19 21 010),  
übliche Nucleierungsmittel (vergl. z. B. DT-OS 21 11 605  
und 21 39 125),  
sowie übliche Farbstoffpigmente und andere Füllstoffe.

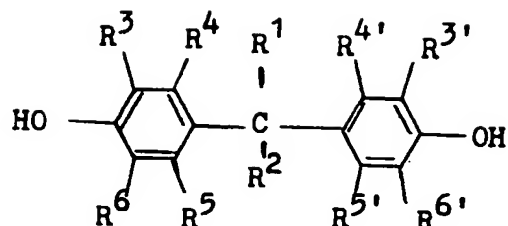
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung gemäß Hauptpatent, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle hochmolekularer Polycarbonate hochmolekulare, lineare Polyester stabilisiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind lineare Polyester, denen 0,01 bis 0,5 Gew. % Ester A zugesetzt wurden.

Die Herstellung der Ester A erfolgt gewöhnlich so, daß man ein oder mehrere Bisphenole der Formel C

709843/0173

Le A 16 918



worin  $R^1$  bis  $R^6$  sowie  $R^{3'}$  bis  $R^{6'}$  die oben genannte Bedeutung haben, mit Triphenylphosphit im Molverhältnis 1 : 2 in Gegenwart eines alkalischen Katalysators unter Abspaltung von 2 Mol Phenol bei Temperaturen zwischen  $100 - 180^\circ \text{C}$  umgesetzt, und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einem oxetangruppenhaltigen  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Monoalkohol  $\text{R-OH}$  bei Temperaturen von  $100\text{-}180^\circ \text{C}$  und in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, wobei die Menge an oxetangruppenhaltigem Monoalkohol der abzusplittenden Phenolmenge äquivalent ist.

Die Stabilisierung der Polyester wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel:

Auf einer Dreizonen-Einwellenschnecke mit folgenden Abmessungen:

Durchmesser:	6 cm
Länge:	162 cm
Einzugszone:	42 cm
Kompressionszone:	30 cm
Meteringzone:	90 cm

709843/0173

Le A 16 918



wurden bei 260° C 99,9 Teile Polybutylenterephthalat, Intrinsic-Viskosität 1,10 g/dl, und 0,1 Teil 4,4'-Isopropylidendiphenyl-bis-[Bis -(3-äthyloxetan-3-ylmethyl)-phosphit\_7 aufgeschmolzen und homogenisiert. Der Schmelzstrang wurde in Wasser abgekühlt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde bei 260° C auf einer handelsüblichen Spritzgießmaschine zu Normkleinstäben bzw. zu Zugstäben verspritzt, die in einem Umlufttrockenschrank 160° C heißer Luft ausgesetzt wurden. Nach der thermisch-oxydativen Behandlung wurden folgende Eigenschaften gemessen:

709843/0173

Le A 16 918

Vergleich von stabilisiertem Polybutylenterephthalat mit nicht stabilisiertem Polybutylenterephthalat

Temperung an heißer Luft von 160°C  
 0 Tage 2 Tage 4 Tage 8 Tage 16 Tage 32 Tage

Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 in  $\text{KJ/m}^2$  /

Polybutylenterephthalat, stabilisiert ng ng ng ng 60,3 21,4  
 Polybutylenterephthalat, nicht stabilisiert ng ng ng 14,1 6,1 5,2

Reißdehnung nach DIN 53 455 in %

Polybutylenterephthalat, stabilisiert 262 139 115 95 10,9 2,7  
 Polybutylenterephthalat, nicht stabilisiert 304 129 12 11 1,2 0,8

Temperung an heißer Luft von 160°C

0 Tage 5 Tage 15 Tage 25 Tage 40 Tage 60 Tage

Intrinsic-Viskosität, gemessen in Phenol /

Tetrachloräthan 1 : 1, in dl/g

Polybutylenterephthalat, stabilisiert 1,10 1,04 1,00 0,98 0,94 0,92  
 Polybutylenterephthalat, nicht stabilisiert 1,10 0,98 0,80 0,65 0,60 0,54

"ng" bedeutet nicht gebrochen

Le A 16 918

- 7 -

2615341

709843/0173

10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**